

4

JP00/3698  
日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

28.06.00  
09/926561

REC'D 18 AUG 2000	
WIPO	PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 6月 9日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第163097号

出願人

Applicant(s):

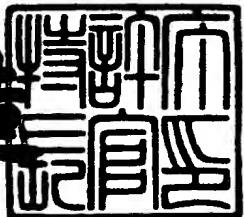
互應化学工業株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 8月 4日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3060325

【書類名】 特許願  
【整理番号】 GP9906091A  
【提出日】 平成11年 6月 9日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 G03F 7/00  
【発明者】  
【住所又は居所】 京都府宇治市伊勢田町井尻 5 8 番地 互応化学工業株式  
会社内  
【氏名】 森垣 敏夫  
【発明者】  
【住所又は居所】 京都府宇治市伊勢田町井尻 5 8 番地 互応化学工業株式  
会社内  
【氏名】 松本 匡民  
【特許出願人】  
【識別番号】 000166683  
【住所又は居所】 京都府宇治市伊勢田町井尻 5 8 番地  
【氏名又は名称】 互応化学工業株式会社  
【代表者】 柳井 清  
【電話番号】 0774-46-7759  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 058252  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) i) 非水溶性重合体を主成分とする水性重合体エマルジョンで、該エマルジョンに含まれる重合体の少なくとも一種に水酸基が含まれるものに、ii) N-アルキロール(メタ)アクリルアミドを反応して得られる感光性の非水溶性重合体エマルジョン、(B) 光活性なエチレン性不飽和基を有する化合物、および(C) 光重合開始剤を含むことを特徴とする水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物。

【請求項2】 上記(A) i) の水性重合体エマルジョンが、水酸基を有する重合体からなる保護コロイドと非水溶性重合体を含むものであることを特徴とする請求項1の感光性樹脂組成物。

【請求項3】 上記(B) 成分が、分子中に少なくとも1個のカルボキシル基及び少なくとも1個の光反応性のエチレン性不飽和基を有する化合物(b)を含むことを特徴とする請求項1又は2の感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感光性樹脂組成物に関するものである。本発明は、さらに詳しくは、感度、耐水性および耐溶剤性に優れ、しかもスクリーン印刷版製造用の感光性組成物、並びに感光性の印刷インキ、及びプリント配線板製造用のエッチングレジストやソルダーレジスト等として有用な感光性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来より、スクリーン印刷版を製造するための感光性樹脂組成物として、水性エマルジョン型感光性樹脂組成物が広く用いられている。このような感光性樹脂組成物としては、例えば、ポリビニルアルコールとポリ酢酸ビニルエマルジョン等との混合物に光架橋剤としてジアゾ樹脂を配合した組成物(特開昭53-51

004号公報参照)、ポリビニルアルコールにN-メチロール(メタ)アクリルアミドを付加して得られる水溶性の感光性重合体からなる感光性樹脂組成物(特公昭49-5923号公報参照)、およびスチリルピリジニウム基又はスチリルキノリニウム基を有するポリビニルアルコール若しくはポリ酢酸ビニルのエマルジョンにエチレン性不飽和化合物及び光重合開始剤を加えた組成物(特開昭60-10245号公報参照)が知られている。

#### 【0003】

このような水性エマルジョン型感光性樹脂組成物は一定の耐水性や耐溶剤性を有する硬化皮膜を形成するが、さらに耐久性のあるスクリーン印刷版を製造するためには、より耐水性や耐溶剤性を有する硬化皮膜を形成する感光性樹脂組成物が求められている。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明では、従来の水性エマルジョン型感光性樹脂組成物よりも、より耐水性や耐溶剤性を有する硬化皮膜を形成することを課題とする。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明では、水性エマルジョン型感光性樹脂組成物を、(A) i) 非水溶性重合体を主成分とする水性重合体エマルジョンで、該エマルジョンに含まれる重合体の少なくとも一種に水酸基が含まれるものに、ii) N-アルキロール(メタ)アクリルアミドを反応して得られる感光性の非水溶性重合体エマルジョン、(B) 光活性なエチレン性不飽和基を有する化合物、および(C) 光重合開始剤を含むものとすることによって、上記課題を解決した。

#### 【0006】

上記(A)のi)の水性重合体エマルジョンは、一種の重合体からなるものであっても、二種以上の重合体からなるものであってもよいが、非水溶性重合体を主成分とすることが重要である。なお、水酸基を含む重合体は、非水溶性重合体であっても、水溶性重合体であってもよい。

#### 【0007】

代表的な、水性重合体エマルジョンは、水酸基を有する重合体からなる保護コロイドと非水溶性重合体を併含するものである。

## 【0008】

かかる本発明の水性エマルジョン型感光性樹脂組成物では、高感度で、優れた耐水性及び耐溶剤性を有する硬化皮膜を形成できるので、耐久性に優れたスクリーン印刷版を得ることができるのでなく、エッチングレジストインク、メッキレジストインク、ソルダーレジストインク、マーキングインク等のプリント配線板製造用フォトレジストインクや、グラビアロール蝕刻用フォトレジストインク、カラーフィルタ画素製造用インク、カラーフィルタ保護膜製造用インク等としても好適なものとなる。

## 【0009】

かかる本発明の水性エマルジョン型感光性樹脂組成物は、(B)成分の少なくとも一部に、分子中に少なくとも1個のカルボキシル基及び少なくとも1個の光反応性のエチレン性不飽和基を有する化合物(b)を含有してもよく、この場合には、感光して得た硬化皮膜を、希アルカリ水溶液で洗浄除去可能とする。

## 【0010】

更に、本発明の水性エマルジョン型感光性樹脂組成物は、(D)成分として、カルボキシル基を有するバインダー樹脂を含有してもよく、この場合には、皮膜強度に優れ、かつ希アルカリ水溶液に対する耐性に優れた硬化皮膜を、より安定して得ることができる。

## 【0011】

なお、本願明細書中において、「(メタ)アクリルー」はアクリルー及び/又はメタクリルーを意味するものであり、例えば(メタ)アクリル酸はアクリル酸及び/又はメタクリル酸を意味し、(メタ)アクリルアミドはアクリルアミド及び/又はメタクリルアミドを意味する。

## 【0012】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明に配合される各成分及び本発明の実施態様等について、更に、詳細に説明する。

まず、(A) 成分は、i) の非水溶性重合体エマルジョンに、ii) N-アルキロール(メタ)アクリルアミドを反応して得られる感光性の非水溶性重合体エマルジョンであるが、i) の非水溶性重合体エマルジョンにおいて、水酸基は、重合体の少なくとも一部に含まれればよく、重合体が非水溶性重合体単独からなる場合には、水酸基は非水溶性重合体に含まれる必要があるが、非水溶性重合体と水溶性重合体を併含する場合には、水酸基は、そのいずれかに含まれればよい。

## 【0013】

水酸基を含まない非水溶性重合体は、重合体を形成する単量体成分として、例えば、スチレン、(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニル、不飽和多塩基酸類(例えばイタコン酸や無水マレイン酸等)、 $\alpha$ -オレフィン類(例えばイソブテン等)、ジエン類(例えばブタジエン等)、アクリル酸類(例えばアクリル酸やメタクリル酸等)、ビニルエーテル類(例えばエチルビニルエーテル等)、アクリル酸エステル類(例えばブチルアクリレートやヒドロキシプロピルアクリレート等)、メタクリル酸エステル類(例えばメチルメタクリレート、 $\beta$ -ヒドロキシエチルメタクリレート等)、および(メタ)アクリルアミド類(例えばメタクリルアミドやダイアセトンアクリルアミド等)等を、単独で或いは組み合わせて重合することによって得られる。

## 【0014】

また水酸基を有する非水溶性重合体は、重合体を形成する単量体成分として、例えば、酢酸ビニルの部分ケン化物、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリプロピレンポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等の水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル類等を単独で或いはこれらを組み合わせて、又は、これらと前記水酸基を含まない非水溶性重合体を形成する単量体成分とを組み合わせて用いることができる。

## 【0015】

これらの重合体は、保護コロイドを用いてエマルジョンに形成されてよいが、この保護コロイドとしては、例えばカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセ

ルロース等のセルロース誘導体；アルギン酸ソーダおよびその誘導体；ポリビニルアルコール系重合体、例えばポリ酢酸ビニルを完全ケン化又は部分ケン化して得られるポリビニルアルコール、並びに完全ケン化或いは部分ケン化ポリビニルアルコール中の $-OH$ 基や $-OCOCH_3$ 基に、酸無水物含有化合物、カルボキシル基含有化合物、エポキシ基含有化合物もしくはアルデヒド基含有化合物等の種々の化合物を反応して得られる水溶性ポリビニルアルコール誘導体、並びにポリ酢酸ビニルを部分ケン化又は完全ケン化してなるビニルアルコール単位を有するビニルアルコール系共重合体であって、酢酸ビニルの共重合体成分として、例えば（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、スチレン、エチレン、プロピレン、無水マレイン酸、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリル酸エステル等を用いたもの等が挙げられる。

## 【0016】

これらの保護コロイドの中でも、ポリビニルアルコール、水溶性ポリビニルアルコール誘導体、ポリ酢酸ビニルを部分ケン化又は完全ケン化してなるビニルアルコール単位を有するビニルアルコール系共重合体等を用いた場合、水酸基を有することや非水溶性重合体の分散性が良いこと等から特に好適である。

## 【0017】

なお、かかる保護コロイドを使用する場合、i) の非水溶性重合体エマルジョンは、非水溶性重合体を形成する単量体成分を、保護コロイドを含む系内で乳化重合又は懸濁重合することにより得る、又は予め製造した非水溶性重合体を後から保護コロイドで分散することによって得ることができる。

## 【0018】

保護コロイドを使用する場合、その配合量は特に限定されるものではないが、感光性の非水溶性重合体エマルジョン（A）の分散安定性と硬化皮膜の耐水性のバランスを考慮すれば、非水溶性重合体の固形分に対して100重量部に対して、好ましくは1～100重量部、より好ましくは5～40重量部を配合するのがよい。

## 【0019】

上記（A）のi) の非水溶性重合体エマルジョン中の水酸基とii) のN-アル

キロール（メタ）アクリルアミドのアルキロール基との反応方法は特に限定されるものではなく、例えば非水溶性重合体エマルジョン中に無機酸、スルホン酸誘導体、ハロゲン化アンモニウムなどの酸性触媒を加え加熱する等の公知の方法により容易に実施できる。なお、N-アルキロール（メタ）アクリルアミドとしては、アルキロールの炭素数が1～5のものを使用するのが好ましく、特に、比較的安価に入手できるN-メチロール（メタ）アクリルアミドを使用するのがよい。

#### 【0020】

N-アルキロール（メタ）アクリルアミドによる不飽和二重結合の導入量としては、（A）の感光性の非水溶性重合体エマルジョンの固形分の1.0Kgあたり0.01～5モルであるのが好まく、更に好ましい範囲は0.1～2モルである。この範囲では、特に水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物から得られる硬化皮膜の被膜の耐水性、耐溶剤性が充分に得られ、特にこれを用いて製造されたスクリーン印刷版は特に耐久性の優れたものとなる。

#### 【0021】

次に、本発明の感光性樹脂組成物は、（B）成分として、光活性なエチレン性不飽和基を有する化合物を含むが、この化合物としては、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基、ビニルエーテル基、アクリルアミド基、メタアクリルアミド基等の光活性なエチレン性不飽和基を1個以上もつ化合物が挙げられる。

#### 【0022】

具体的には、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレンジコールジ（メタ）アクリレート、2,2-ビス[4-((メタ)アクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-((メタ)アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパ

ン、2-ヒドロキシ-1,3-ジ(メタ)アクリロキシプロパン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、1-メトキシシクロドデカジエニル(メタ)アクリレート、 $\beta$ -(メタ)アクロイルオキシエチルハイドロジェンフタレート、 $\beta$ -(メタ)アクロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、トリアリルイソシアヌレート、メトキシエチルビニルエーテル、*t*-ブチルビニルエーテル、ラウリル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ビスフェノールA-ジエポキシアクリル酸付加物、トリレンジイソシアネートと2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートとの反応生成物、フェニルイソシアヌレートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応生成物等、マレイン酸グリコールエステル、(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2,2-ビス[4-メタクリロイルオキシ・ポリエトキシフェニル]プロパン等のエチレン性不飽和单量体を例示することができる。これらの光活性なエチレン性不飽和基を有する化合物は、一種類または複数種類を選択して添加することができる。

## 【0023】

更に、本発明の感光性樹脂組成物は、(C)成分として、光重合開始剤を含むが、該成分としては、ベンゾイルアルキルエーテル、ミヒラーズケトン、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、トリプロモアセトフェノンの他に、*t*-ブチルアントラキノンなどのアントラキノン誘導体、クロロチオキサントンなど

のチオキサントン誘導体のような光照射下にラジカルを発生しやすい物質等を例示でき、これらは、一種類で使用されても、複数種類併用されてもよい。

## 【0024】

またこれらの光重合開始剤は、安息香酸系、又はp-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、2-ジメチルアミノエチルベンゾエート等の第三級アミン系等の公知の光重合促進剤及び増感剤等と併用されてもよい。

## 【0025】

なお、本発明の組成物は、前述した通り、(B)成分の少なくとも一部に、分子中に少なくとも1個のカルボキシル基及び少なくとも1個の光反応性のエチレン性不飽和基を有する化合物(b)を使用してもよいが、この化合物(b)中のカルボキシル基は、本発明の目的を阻害しない範囲で、アルカノールアミン等の有機の塩基性化合物やアルカリ金属の水酸化物、アンモニア等の無機の塩基性化合物等によって中和されていても良い。

## 【0026】

かかる化合物(b)を用いることにより、本発明の水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物の硬化皮膜を過ヨウ素酸ソーダ等による剥離だけでなく、アルカリ金属水酸化物等のアルカリ性の水溶液においても容易に剥離可能なものとすることが可能となる。特にこの性質はスクリーン印刷版の再生利用に有用である。ここで硬化皮膜をアルカリ溶液においても剥離可能なものとするには、化合物(b)を化合物(B)全量に対して50~100重量%となるように配合するのが好ましい。

## 【0027】

この化合物(b)としては特に限定はされないが、例えば、分子中に1個のヒドロキシル基及び1個の光反応性のエチレン性不飽和基を有する化合物と多価カルボン酸との部分エステル化物である化合物(b1)や、エポキシ基及びエチレン性不飽和基を各1個のみ有する化合物と多価カルボン酸との部分エステル化物(b2)を挙げることができる。

## 【0028】

(b1) は、例えば、分子中に1個のヒドロキシル基及び1個の光反応性のエチレン性不飽和基を有する化合物と多価カルボン酸無水物とを反応させることによって、また、(b2) は、例えば、エポキシ基及びエチレン性不飽和基を各1個のみ有する化合物と多価カルボン酸を反応させることによって得られる。

## 【0029】

多価カルボン酸としては、コハク酸、フタル酸、マレイン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、テトラヒドロフタル酸、3-メチルテトラヒドロフタル酸、4-メチルテトラヒドロフタル酸、3-エチルテトラヒドロフタル酸、4-エチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、3-メチルヘキサヒドロフタル酸、4-メチルヘキサヒドロフタル酸、3-エチルヘキサヒドロフタル酸、4-エチルヘキサヒドロフタル酸等が例示でき、これらの多価カルボン酸は単独又は二種以上を適宜組み合わせて用いることができる。また、多価カルボン酸無水物はこれらの多価カルボン酸に対応する無水物等も使用できる。

## 【0030】

次に、分子中に1個のヒドロキシル基及び1個の光反応性のエチレン性不飽和基を有する化合物としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等との反応物、ポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート等を例示できる。これらのものは、単独又は二種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

## 【0031】

このエポキシ基を1個のみ有するエチレン性不飽和化合物としては、グリシジル(メタ)アクリレート、2-メチルグリシジル(メタ)アクリレート等のグリシジル(メタ)アクリレート類、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸のエポキシシクロヘキシル誘導体類等が例示でき、これらのものは、単独又は二種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

## 【0032】

また、本発明の感光性樹脂組成物には、任意成分として不活性固体粉末を添加しても良い。この不活性固体粉末は、皮膜の耐水・耐溶剤性・耐久性を向上させるのに有用である。

## 【0033】

上記の不活性固体粉末としては、充填剤として用いられるガラス、金属などの繊維や粉末；体质顔料として用いられるシリカ、アルミナ白、クレー、タルク、炭酸バリウム、硫酸バリウム；無機着色顔料として用いられる亜鉛華、鉛白、黄鉛、鉛円、群青、紺青、酸化チタン、クロム酸亜鉛、ベンカラ、カーボンブラック；有機着色顔料として用いられるブリリアントカーミン6B、パーマネントレッドR、ベンジジンイエロー、レーキレッドC、フタロシアニンブルー等を例示できる。

## 【0034】

なお、本発明における(A)成分と(B)成分の配合割合は、活性成分の重量比率で、100:10~1000であるのが好ましく、100:20~500であるのが特に好ましい。この範囲において、特に、水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物から得られる硬化皮膜の被膜の耐水性、耐溶剤性が優れたものとなる。

ここに、活性成分とは、固形分又は硬化皮膜形成時に固形になるものを意味する。

## 【0035】

次に、(B)成分に対する(C)成分の配合割合は、活性成分の重量比率で、100:0.1~50であるのが好ましく、100:0.3~30であるのが特に好ましい。この範囲において、特に水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物から得られる硬化皮膜の耐水性、耐溶剤性が優れたものとなる。

## 【0036】

なお、不活性固体粉末を配合する場合には、本発明の水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物の活性成分100重量部当たり、不活性固体粉末1~60重量部、特に5~50重量部とするのがよい。不活性固体粉末の添加量がこの範囲にお

いて、特に水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物から得られる硬化皮膜は、脆さや皮膜の割れ、剥離といった不都合がなく、被膜硬度を十分上げることができ、耐水性、耐溶剤性の優れたものとなる。

## 【0037】

本発明の感光性樹脂組成物には、また、例えば水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物の保存安定性向上や露光感度の調整等の目的でスチリルピリジニウム基又はスチリルキノリニウム基を有するポリビニルアルコール系重合体、N-メチロール(メタ)クリルアミドを付加したポリビニルアルコール系重合体等の水溶性感光性樹脂を加えてもよい。

## 【0038】

本発明の感光性樹脂組成物には、上述の成分の他に、スクリーン印刷版用の感光性樹脂組成物に通常的な添加剤を任意に添加してもよく、このような添加剤としては、光架橋剤としてジアゾ樹脂、ワックスエマルジョン類、少量の有機溶剤等の溶媒；シリコーン、(メタ)アクリレート共重合体およびフッ素系界面活性剤等のレベリング剤；ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、tert-ブチルカテコールおよびフェノチアジン等の重合禁止剤；ハレーション防止剤、消泡剤、酸化防止剤、染料、天然もしくは合成のゴム粉末等の各種添加剤；ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂；並びに分散安定性を向上させるための界面活性剤や高分子分散剤等が挙げられる。

## 【0039】

本発明の感光性樹脂組成物は、水性エマルジョン状態に調製されており、従来周知の方法によって使用される。

本発明の感光性樹脂組成物は、一般には以下のような使用方法によりスクリーン印刷版を作製することができる。

直接法：ポリエステル、ナイロン、ポリエチレン等の合成樹脂、これらの樹脂にニッケル等の金属を蒸着させた物、またはステンレス等からなるスクリーンメッシュ上に、感光性樹脂組成物を塗布、乾燥して、例えば厚さ10～10000μmのスクリーン印刷版を得る方法。

直間法： 感光性樹脂組成物をポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル等の剥離性フィルム上に塗布、乾燥して例えば10~500μmの感光性層を有するフィルムを形成し、これを用いて、水若しくは感光性樹脂組成物等を予め塗布して、或いは塗布しながらスクリーンメッシュに感光層を転写する方法。この方法は、同様の感光剤を繰り返しスクリーンメッシュ上に塗布する直接法に比べて作業的にも簡単でしかも印刷特性の優れた版を製造することができる。

間接法： 感光性樹脂組成物を剥離性フィルム上で製版した後に、スクリーンに転写してスクリーン印刷版を得る方法。

#### 【0040】

本発明によって得られた水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物は、高感度であり、また、特に優れた耐水性、耐溶剤性を有する硬化皮膜を形成できるので、特に耐久性に優れたスクリーン印刷版を形成することできる。

#### 【0041】

これらの特徴により、本発明の感光性樹脂組成物は、一般的な膜厚のスクリーン印刷版の製造に好適であるのみならず、特に厚膜のスクリーン印刷版の製造にも好適に用いられる。なお、「厚膜」とは明確な定義はないが、ここでは、スクリーンメッシュ上に形成される皮膜の膜厚が100μm以上のものをいうものとする。また、「一般的な膜厚」とは100μmに満たないものをいうものとする。

#### 【0042】

以下、直接法による厚膜スクリーン印刷版の製造を例に挙げて説明する。

直接法においては、例えば、スクリーンメッシュ上に、厚膜用パケットを用い、感光性樹脂組成物を塗布、乾燥（特に高膜厚の場合には塗布、乾燥工程を複数回繰り返し行い所定の膜厚を得てもよい。）した後、露光現像して、所望の厚膜スクリーン印刷版を得る。

#### 【0043】

しかしながら、従来のポリビニルアルコールとポリ酢酸ビニルエマルジョン等との混合物に光架橋剤としてジアゾ樹脂を配合した組成物や、ポリビニルアルコールにN-メチロール（メタ）アクリルアミドを付加して得られる水溶性の感光

性重合体からなる感光性樹脂組成物や、スチリルピリジニウム基又はスチリルキノリニウム基を有するポリビニルアルコール若しくはポリ酢酸ビニルのエマルジョンにエチレン性不飽和化合物及び光重合開始剤を加えた組成物等の場合には、厚膜にすると、露光感度が不足したり、長時間の露光を要したりする上、皮膜の深部の硬化が不充分となりやすかった。

#### 【0044】

このため、画像形成不良や解像性不良、或いは硬化皮膜の耐水性不良、耐溶剤性不足、スクリーンメッシュとの密着性不良、皮膜強度の不足等により、印刷版の製造が困難であったり、得られた印刷版を用いて印刷インキ、エッティングレジストインキ、感光性ペースト、熱硬化性ペースト等を印刷した場合に、スクリーン印刷版の耐久性が不足したり、印刷されたパターンの精細さに欠けたりする問題があった。したがって、スクリーンメッシュ上に形成される皮膜の膜厚が400  $\mu\text{m}$ 以上では、高性能なスクリーン印刷版の製造は困難であった。一方、本発明の感光性樹脂組成物においては、厚膜の場合であっても、露光感度が高く、露光時間も短く、皮膜の深部が充分硬化され、また、硬化皮膜は耐水性、耐溶剤性、スクリーンメッシュとの密着性、皮膜強度に優れている。

#### 【0045】

したがって、本発明の感光性樹脂組成物は、膜厚の上限は、特に限定されないものの、スクリーンメッシュ上に形成される皮膜の膜厚が100～10000  $\mu\text{m}$ の範囲であるときに厚膜スクリーン印刷版として特に良好な性質を示す。より好適な範囲は100～5000  $\mu\text{m}$ であり、100～3000  $\mu\text{m}$ の範囲であるときに最適な性質を示す。すなわち、厚膜であるにもかかわらず、良好な画像形成性や解像性を示し、また、硬化皮膜の耐水性、耐溶剤に優れているため、長期間使用した場合であっても、スクリーン印刷版の耐久性、印刷されたパターンの精細さが保持される。なお、本発明の感光性樹脂組成物は、上記の膜厚の範囲の中でも、これらの範囲の下限が400  $\mu\text{m}$ である場合に、従来品と比べて、特に大きな優位性を示すものである。

#### 【0046】

本発明の感光性樹脂組成物は、スクリーン印刷版製造用に好適に用いられるが

、その他エッチングレジストインク、めっきレジストインク、ソルダーレジストインク、マーキングインク等のプリント配線板製造用フォトレジストインクや、グラビアロール蝕刻用フォトレジストインク、カラーフィルタ画素製造用インク、カラーフィルタ保護膜製造用インク等としても好適なものであることは前述した通りであるが、本発明の感光性樹脂組成物には、上記何れの用途においてもカルボキシル基を有するバインダー樹脂を配合して、感光性樹脂組成物の予備乾燥皮膜の表面粘着性を軽減し、操作性を良くし、同時に、硬化皮膜の密着性や皮膜強度を向上させることができる。

#### 【0047】

このようなカルボキシル基を有するバインダー樹脂としては、例えば1個以上のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和单量体成分（例えば（メタ）アクリル酸、ケイ皮酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸等）と、これと共に重合可能なエチレン性不飽和单量体成分（例えば、（メタ）アクリル酸エステル系不飽和单量体として、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート等の直鎖、分岐或は脂環族の（メタ）アクリル酸エステル；ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート等のエチレングリコールエステル系（メタ）アクリレート及び同様なプロピレングリコール系（メタ）アクリレート、ブチレングリコール系モノ（メタ）アクリレート；グリセロールモノ（メタ）アクリレート等；（メタ）アクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド等のメタ）アクリルアミド系不飽和单量体；N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のN-置換マレイミド類；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルエーテル、ビニルピロリドン、（メタ）アクリロニトリル等）とからなる共重合成分を重合してなる共重合体を例示できる。

#### 【0048】

なお、この種のバインダー樹脂は、必要に応じて光重合性不飽和基を含有することができ、カルボキシル基を有する感光性バインダー樹脂を含有する場合には、露光感度が特に向上し、また、形成されたレジスト被膜は、更に強靭な被膜と

なるので摩擦等の外力により剥がれ難くなり安定した性能を発揮することができるとといった利点がある。

## 【0049】

## 【実施例】

以下に本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

尚、以下に示す「部」及び「%」は、特に限定されない限り、重量部及び重量%を示す。

## 【0050】

## 【合成例1】

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹き込み口、攪拌機を備えたガラス製容器に、PVA-217（重合度1700、ケン化度88モル%の（株）クラレ製ポリビニルアルコール）10g、イオン交換水90gを仕込み、加熱溶解した後、pH4.0に調整した。次いで、このようにして得たポリビニルアルコール溶液を、150rpmで攪拌しながら、メチルメタクリレート5g、n-ブチルアクリレート5g及びn-ドデシルメルカプタン0.02gと混合し、窒素置換を充分に行った後、80℃に昇温し、その後、1%過硫酸アンモニウム溶液を滴下して重合を開始した。重合開始後、メチルメタクリレート45g、n-ブチルアクリレート25g、イソブチルメタクリレート20g及びn-ドデシルメルカプタン0.18gを混合したものを2時間かけて滴下し、同時に、1%過硫酸アンモニウム溶液10gをも2時間かけて滴下し、その後、同温度で、3時間熟成させて、水酸基を有する非水溶性重合体エマルジョンを得た。このエマルジョンに、N-メチロールアクリルアミド5gを溶解し、0.1%メトキシハイドロキノン水溶液2g、5%リン酸4gを添加後、80℃で5時間反応させた。

反応終了後、苛性ソーダ水溶液で中和を行い、イオン交換水で希釈調整して、固形分30%の感光性の非水溶性重合体エマルジョン（A-1）を得た。

## 【0051】

## 【合成例2】

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹き込み口、攪拌機を備えたガラス製

容器に、P.V.A-224（重合度2400、ケン化度88モル%の（株）クラレ製ポリビニルアルコール）10gとイオン交換水90gを仕込み、加熱溶解した後、pH4.0に調整した。次いで、このようにして得たポリビニルアルコール溶液を、150rpmで攪拌しながら、メチルメタクリレート5g、n-ブチルアクリレート5g及びn-ドデシルメルカプタン0.02gと混合し、窒素置換を充分に行った後、80℃に昇温した、その後、1%過硫酸アンモニウム溶液を滴下して重合を開始した。重合開始後、メチルメタクリレート50g、ヒドロキシエチルメタクリレート20g、n-ブチルアクリレート20g及びn-ドデシルメルカプタン0.18gを混合したものを2時間かけて滴下し、同時に、1%過硫酸アンモニウム溶液10gをも2時間かけて滴下し、その後、同温度で、3時間熟成させて、水酸基を有する非水溶性重合体エマルジョンを得た。このエマルジョンに、N-メチロールアクリルアミド5gを溶解し、0.1%メトキシハイドロキノン水溶液2g、5%リン酸4gを添加後、80℃で5時間反応させた。

反応終了後、苛性ソーダ水溶液で中和を行い、イオン交換水で希釈調整して、固形分30%の感光性の非水溶性重合体エマルジョン（A-2）を得た。

#### 【0052】

##### 【実施例1】

合成例1で得た感光性の非水溶性重合体エマルジョン（A-1）200gに、ベンゾイン-イソブチルエーテル15g、ペンタエリスリトールトリアクリレート75gと、アロニックスM-8030（東亞合成化学工業（株）製のポリエステルアクリレート）75gを攪拌しながら加えて乳化した。これに、水90gとブルーFLBコンク（大日精化（株）製の水分散青色顔料）6gを混合して、感光液（サンプル1）を調製した。

この感光液を、225メッシュのポリエステルメッシュ織物（黄）に、バケットを用いて塗布し、乾燥（30～40℃の温風乾燥）するという工程を3回繰り返して、80μm（スクリーン厚を含む）の感光膜を得た。このスクリーン感光膜にプリント配線用マスクフィルムを密着させて、3KWメタルハライドランプ（ウシオ電機（株））で1mの距離より30秒露光した。その後、マスクフィル

ムを取り除き、20℃の水に2分間浸漬した後、シャワー洗浄して未露光部分を洗い落とした。このようにして現像した感光版を45℃の温風で15分間乾燥して、プリント配線用の150μm細線を有するスクリーン印刷版を得た。

この版を使用して銅積層版にエッチングレジストインキ（互応化学工業（株）のプラスファインPER-210B）を3,000枚印刷したが、いずれも良好な印刷物が得られ画像の破損はなかった。このことから、実施例で得たスクリーン印刷版が優れた耐久性を有することがわかった。

また、このスクリーン印刷版に、45℃、3%水酸化ナトリウム水溶液を、スプレー圧2kg/cm<sup>2</sup>で吹きつけることにより、硬化皮膜の剥離除去を試みたが、全く剥離することができなかった。

### 【0053】

#### 〔実施例2〕

合成例1で得た感光性の非水溶性重合体エマルジョン（A-1）200gに、ライトアクリレートHOA-HH（共栄社油脂化学工業（株）製の2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸）60g、ライトアクリレートPO-A（共栄社油脂化学工業（株）製のフェノキシエチルアクリレート）20g、アクリエステルTMP（三菱レイヨン（株）製のトリメチロールプロパントリメタクリレート）20g、光重合開始剤イルガキュア-907（チバ・ガイギー（株）製の2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-プロパン-1-オン）5g及びカヤキュアDETX（日本化薬（株）製の4-ジエチルチオキサントン）5gを混合したものと、LMS-100（富士タルク株式会社製のタルク）50g攪拌しながら加えて乳化した。これに、水80g、ブルーFLBコンク（大日精化（株）製の水分散青色顔料）6gを混合して、感光液（サンプル2）を調製した。

この感光液（サンプル2）を用いて、実施例1と同様にしてスクリーン感光版を作成し、印刷試験を行った。その結果、3,000枚の印刷を実施しても、いずれも良好な印刷物が得られ画像の破損はなく、実施例1同様、耐久性あるスクリーン印刷版が得られることがわかった。

また、このスクリーン印刷版に、45℃、3%水酸化ナトリウム水溶液を、ス

プレー圧  $2 \text{ kg/cm}^2$  で吹きつけることにより、硬化皮膜は容易に完全剥離除去することができた。

## 【0054】

## 【実施例3】

合成例2で得た感光性の非水溶性重合体エマルジョン（A-2）200gに、ベンゾイン-イソブチルエーテル15g、ペンタエリスリトールトリアクリレート75gとアロニックスM-8030（東亞合成化学工業（株）製）75gを混合したものと、LMS-100（富士タルク株式会社製のタルク）50gを攪拌しながら加えて乳化した。これに、水135gとブルーFLBコンク（大日精化（株）製の水分散青色顔料）6gを混合して、感光液（サンプル3）を調製した。

この感光液（サンプル3）を用いて、実施例1と同様にしてスクリーン感光版を作成し、印刷試験を行った。その結果、3,000枚の印刷を実施しても、いずれも良好な印刷物が得られ、画像の破損はなく、実施例1同様、耐久性あるスクリーン印刷版が得られることがわかった。

また、このスクリーン印刷版に、45°C、3%水酸化ナトリウム水溶液を、プレー圧  $2 \text{ kg/cm}^2$  で吹きつけることにより、硬化皮膜の剥離除去を試みたが、全く剥離することができなかった。

## 【0055】

## 【実施例4】

合成例2で得た感光性の非水溶性重合体エマルジョン（A-2）200gに、ライトアクリレートHOA-HH（共栄社油脂化学工業（株）製の2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸）50g、アクリエステルTMP（三菱レイヨン（株）製のトリメチロールプロパントリメタクリレート）50g、光重合開始剤イルガキュア-907（チバ・ガイギー（株）製の2-メチル-1-[4-（メチルチオ）フェニル]-2-モルホリノ-プロパン-1-オン）7g及びカヤキュアDETX（日本化薬（株）製の4-ジエチルチオキサントン）3gを攪拌しながら加えて乳化した。これに、水30gと水分散紫色顔料（大日精化（株）製）6gを混合して、感光液（サンプル4）を調製した。

この感光液（サンプル4）を実施例1と同様にしてスクリーン感光版を作成し印刷試験を行った。その結果、3,000枚の印刷を実施しても、いずれも良好な印刷物が得られ、画像の破損はなく、実施例1同様、耐久性あるスリーン印刷版が得られることがわかった。

また、このスクリーン印刷版に、45℃、3%水酸化ナトリウム水溶液を、スプレー圧 $2\text{ kg/cm}^2$ で吹きつけることにより、硬化皮膜は容易に完全剥離除去することができた。

#### 【0056】

##### 【実施例5】

実施例1で使用した感光液（（サンプル1）但し、ブルーFLBコンクは配合しないもの）を、70メッシュのポリエステルメッシュ織物（白）に、厚膜用パケットを用いて塗布し、乾燥（30～40℃の温風乾燥）するという工程を3回繰り返して感光膜を得た。このスクリーン感光膜に直径 $300\mu\text{m}$ の円で構成されるマスクフィルムを密着させて、4KWの超高压水銀灯（オーク製作所（株））で1mの距離より30秒露光した。その後、マスクフィルムを取り除き、20℃の水に2分間浸漬した後、シャワー洗浄して未露光部分を洗い落とした。このようにして現像した感光版を45℃の温風で15分間乾燥して、スクリーン印刷版を得た。版上に形成され硬化皮膜の膜厚は $500\mu\text{m}$ （スクリーン厚を含まない）であった。得られたスクリーン印刷版は、精細に再現されたパターンを有し、この版を使用して銅積層版にはんだクリームを1,000枚印刷したが、いずれも良好な印刷物が得られ画像の破損はなかった。このことから、実施例で得たスクリーン印刷版が優れた耐久性を有することがわかった。

なお、このスクリーン印刷版に、45℃、3%水酸化ナトリウム水溶液を、スプレー圧 $2\text{ kg/cm}^2$ で吹きつけることにより、硬化皮膜の剥離除去を試みたが、全く剥離することができなかった。

#### 【0057】

##### 【実施例6】

実施例4で使用した感光液（（サンプル1）但し、水分散紫色顔料は配合しないもの）を使用した以外は、実施例5と同様にして、スクリーン印刷版を得た。

版上に形成され硬化皮膜の膜厚は $500\text{ }\mu\text{m}$ （スクリーン厚を含まない）であった。得られたスクリーン印刷版は、精細に再現されたパターンを有し、この版を使用して銅積層版にはんだクリームを1,000枚印刷したが、いずれも良好な印刷物が得られ画像の破損はなかった。このことから、実施例で得たスクリーン印刷版が優れた耐久性を有することがわかった。

また、このスクリーン印刷版に、45℃、3%水酸化ナトリウム水溶液を、スプレー圧 $2\text{ kg/cm}^2$ で吹きつけることにより、硬化皮膜は完全剥離除去することができた。

#### 【0058】

##### 【実施例7】

実施例1で使用した感光液（（サンプル1）但し、ブルーFLBコンクは配合しないもの）を、70メッシュのポリエステルメッシュ織物（白）に、厚膜用バケットを用いて塗布し、乾燥（30～40℃の温風乾燥）するという工程を20回繰り返して感光膜を得た。このスクリーン感光膜に直径 $500\text{ }\mu\text{m}$ の円で構成されるマスクフィルムを密着させて、4KWの超高圧水銀灯（オーク製作所（株））で1mの距離より120秒露光した。その後、マスクフィルムを取り除き、20℃の水に5分間浸漬した後、シャワー洗浄して未露光部分を洗い落とした。このようにして現像した感光版を45℃の温風で15分間乾燥して、スクリーン印刷版を得た。版上に形成され硬化皮膜の膜厚は $2000\text{ }\mu\text{m}$ （スクリーン厚を含まない）であった。得られたスクリーン印刷版は、精細に再現されたパターンを有し、この版を使用して銅積層版にはんだクリームを1,000枚印刷したが、いずれも良好な印刷物が得られ画像の破損はなかった。このことから、実施例で得たスクリーン印刷版が優れた耐久性を有することがわかった。

なお、このスクリーン印刷版に、45℃、3%水酸化ナトリウム水溶液を、スプレー圧 $2\text{ kg/cm}^2$ で吹きつけることにより、硬化皮膜の剥離除去を試みたが、全く剥離することができなかった。

#### 【0059】

##### 【実施例8】

実施例4で使用した感光液（（サンプル1）但し、水分散紫色顔料は配合しな

いもの)を使用した以外は、実施例7と同様にして、スクリーン印刷版を得た。版上に形成され硬化皮膜の膜厚は2000μm(スクリーン厚を含まない)であった。得られたスクリーン印刷版は、精細に再現されたパターンを有し、この版を使用して銅積層版にはんだクリームを1,000枚印刷したが、いずれも良好な印刷物が得られ画像の破損はなかった。このことから、実施例で得たスクリーン印刷版が優れた耐久性を有することがわかった。

また、このスクリーン印刷版に、45℃、3%水酸化ナトリウム水溶液を、スプレー圧2kg/cm<sup>2</sup>で吹きつけることにより、硬化皮膜は完全剥離除去することができた。

#### 【0060】

##### 【比較例1】

合成例1で得た(A-1)200gに、ベンゾイン-イソブチルエーテル15gを攪拌しながら加えて乳化した。これに、ブルーFLBコンク(大日精化(株)製の水分散青色顔料)6gを混合して、感光液を調製した。この感光液を用いて、実施例1と同様にしてスクリーン感光版を作成したところ、得られたスクリーン印刷版は解像性に劣り、本来直線である画像が紗の目に沿ってジグザグ状態なった。また、このスクリーン印刷版を用いて1,000枚の印刷を行ったところ硬化皮膜が一部剥がれた。

また、このスクリーン印刷版に、45℃、3%水酸化ナトリウム水溶液を、スプレー圧2kg/cm<sup>2</sup>で吹きつけることにより、硬化皮膜の剥離除去を試みたが、全く剥離することができなかった。

#### 【0061】

##### 【比較例2】

攪拌機を備えたガラス製容器に、PVA-217(重合度1700、ケン化度88モル%の(株)クラレ製ポリビニルアルコール)45g、イオン交換水255gを仕込み、加熱溶解した後、ベンゾイン-イソブチルエーテル7.5gを溶解したペンタエリスリトールトリアクリレート150gを攪拌しながら加えて乳化させ、さらにポリ酢酸ビニルエマルジョンHA-10(クラリアントポリマー社製)を300gを混合し、続いて、p-ジアゾジフェニルアミンとp-ホル

ムアルデヒドとの縮合物の硫酸塩（ジアゾ樹脂）3 g を混合して感光液を調製した。

次に、感光液として、この感光液を用い、塗布乾燥工程を5回に、露光時間を10分に変更した以外は、実施例5と同様にして、スクリーン印刷版を得た。版上に形成され硬化皮膜の膜厚は500  $\mu\text{m}$ （スクリーン厚を含まない）であった。得られたスクリーン印刷版を使用して銅積層版にはんだクリームを印刷したが、500枚印刷したところで、硬化皮膜が一部剥がれ、再現性のよい印刷物が得られなくなった。

なお、このスクリーン印刷版に、45°C、3%水酸化ナトリウム水溶液を、スプレー圧2 kg/cm<sup>2</sup>で吹きつけることにより、硬化皮膜の剥離除去を試みたが、全く剥離することができなかった。

#### 【0062】

##### 【比較例3】

感光液を比較例2で使用したものに、塗布乾燥工程を30回に、露光時間を30分に変更した以外は、実施例7と同様にして、硬化皮膜の膜厚2000  $\mu\text{m}$ のスクリーン印刷版の製造を試みたが、現像時に、硬化皮膜がスクリーンメッシュから剥がれ落ち、画像を形成することができなかった。

#### 【0063】

##### 【発明の効果】

本発明によって得られた水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物は、高感度であり、また、特に優れた耐水性、耐溶剤性を有する硬化皮膜を形成できるので、特に耐久性に優れたスクリーン印刷版を形成することできる。なお、（B）成分の少なくとも一部に、分子中に少なくとも1個のカルボキシル基及び少なくとも1個の光反応性のエチレン性不飽和基を有する化合物（b）を使用した場合には、硬化皮膜が希アルカリ水溶液等で、溶解除去可能となるので、本発明の感光性樹脂組成物を各種レジストインクとして広範に使用可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来の水性エマルジョン型感光性樹脂組成物よりも、より耐水性や耐溶剤性を有する硬化皮膜を形成する感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 感光性樹脂組成物を、(A) i) 非水溶性重合体を主成分とする水性重合体エマルジョンで、該エマルジョンに含まれる重合体の少なくとも一種に水酸基が含まれるものに、ii) N-アルキロール(メタ)アクリルアミドを反応して得られる感光性の非水溶性重合体エマルジョン、(B) 光活性なエチレン性不飽和基を有する化合物、および(C) 光重合開始剤を含むものとする。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000166683]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 京都府宇治市伊勢田町井尻58番地

氏 名 互応化学工業株式会社